


(19)  Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 743 290 A1

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**
published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:
20.11.1996 Bulletin 1996/47

(51) Int. Cl.⁶: C04B 35/581

(21) Application number: 95907830.4

(86) International application number:
PCT/JP95/00141

(22) Date of filing: 03.02.1995

(87) International publication number:
WO 95/21139 (10.08.1995 Gazette 1995/34)

(84) Designated Contracting States:
DE FR GB

(30) Priority: 03.02.1994 JP 11804/94
22.03.1994 JP 50481/94

(71) Applicant: NGK INSULATORS, LTD.
Nagoya-shi, Aichi 467 (JP)

- USHIKOSHI, Ryusuke
Gifu 507 (JP)
- UMEMOTO, Koji
Hiromi-cho Toyota-shi Aichi 470-12 (JP)
- KOBAYASHI, Hiromichi
11-1, Ukihashi 1-chome
Mie 510 (JP)

(72) Inventors:
• SAKON, Atsushi
NGK Insulators, Ltd.
Takemi-ryo
Nagoya-shi Aichi 467 (JP)

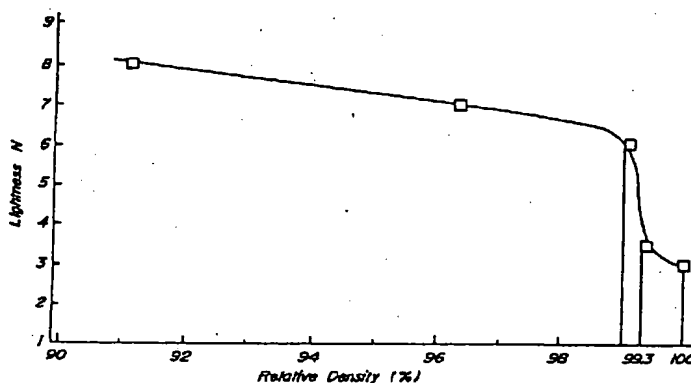
(74) Representative: Paget, Hugh Charles Edward et al
MEWBURN ELLIS
York House
23 Kingsway
London WC2B 6HP (GB)

(54) **ALUMINUM NITRIDE SINTER AND PRODUCTION METHOD THEREFOR**

(57) An aluminum nitride sintered body is provided comprising metal elements of contents of not more than 100 ppm for each metal element except for aluminum and assuming black color of a lightness of not more than N 4 according to the definition of JIS Z 8721. The aluminum nitride sintered body has preferably a relative density of at least 99.3% and crystal grains constituting the sintered body have an average particle diameter of

at least 0.6 μm but not more than 4.0 μm . A powder of aluminum nitride obtained by reduction nitriding method is sintered at a temperature of at least 1,800°C under a pressure of at least 120 kg/cm². Sintering temperature is preferably not more than 2,000°C and the sintering is preferably effected for at least 2 hrs but not more than 5 hrs.

FIG. 1



EP 0 743 290 A1

Description

Technical Field

5 The present invention relates to an aluminum nitride sintered body and its production method.

Background of Invention

Heretofore, in semiconductor apparatuses, such as, etching apparatuses, chemical vapor deposition apparatuses
 10 and the like, so-called stainless heaters and indirect heating system heaters have been generally used. However, when such heating systems are used, they are occasionally corroded by an action of a halogen series corrosive gas to form particles and they have bad heating efficiency.

In order to solve these problems, the inventors formerly proposed a ceramic heater comprising a dense ceramic substrate, and a high melting point metal wire embedded in the interior of the substrate. The wire was wound spirally in
 15 the interior of a disc shaped substrate and connected to electric terminals at the both ends. Such a ceramic heater has been found to have superior properties, particularly in producing semiconductors.

As the ceramics for constituting the substrate of the ceramic heater, silicon nitride, aluminum nitride, SIALON and the like nitride series ceramics are considered preferable. In some cases, a susceptor is provided on the ceramic heater and a semiconductor wafer is mounted on the susceptor when heating the semiconductor wafer.

20 According to the inventors' study, aluminum nitride is preferably used as the substrate for such ceramic heaters and susceptors. This is because halogen series corrosive gases, such as, CF_3 are often used as etching gases or cleaning gases particularly in semi-conductor production apparatuses and aluminum nitride is found to have extremely high corrosion resistant property against to these halogen series corrosive gases.

Meanwhile, the substrates used for such heaters and susceptors are requested to be black in color, because black
 25 substrates have a larger radiation heat and a superior heating property than white substrates.

However, aluminum nitride sintered bodies per se generally assumes white or gray white color, so that they are inferior in heat radiation property. Therefore, in order to make aluminum nitride sintered bodies black, a suitable metal element is added to the raw material powder and the added raw material powder is fired to produce black aluminum nitride sintered bodies (refer to Japanese Patent Publication No.5-64,897). As such additives, tungsten, titanium oxide, nickel,
 30 palladium and the like are known.

However, when such a metal element is contained as a blackening agent in the aluminum nitride sintered body, the amount of impurities contained in the aluminum nitride sintered body is increased due to the influence of the additive. Particularly, if a Group Ia element, a Group IIa element or a transition metal element is present in the process of producing semiconductors, such an element can cause a serious adverse influence on the semiconductor wafers and the
 35 production plant, even if the amount of the element existing in the aluminum nitride sintered body is small. For example, it can be a cause of defects of the product semiconductors.

Description of Invention

40 The present invention relates to an aluminum nitride sintered body, comprising metal elements of contents of not more than 100 ppm for each metal element except for aluminum and assuming black color of a lightness of not more than N 4 according to the definition of JIS Z 8721.

Also, the present invention relates to a method of producing an aluminum nitride sintered body, comprising sintering a powder of aluminum nitride obtained by reduction nitriding method, at a temperature of at least 1,800°C under a
 45 pressure of at least 120 kg/cm².

Also, the present invention relates to a method of producing an aluminum nitride sintered body, comprising sintering a powder of aluminum nitride containing metal elements of contents of not more than 100 ppm for each metal element except for aluminum to obtain an aluminum nitride sintered body of a relative density of at least 99.3% and the crystal grains constituting the sintered body have an average particle diameter of of at least 0.6 μ m but not more than
 50 4.0 μ m.

In the process of studying aluminum nitride sintered bodies, the inventors have succeeded in providing an aluminum nitride sintered body wherein metal elements, such as a sintering additive, are substantially absent except for aluminum, and which assumes black color of a lightness of not more than N 4 according to the definition of JIS Z 8721 showing black gray color through black brown color of an extremely low lightness.

55 Such an aluminum nitride sintered body assumes black color of a lightness of not more than N 4 according to the definition of JIS Z 8721, hence it has a large radiation heat and superior heating property. Therefore, it is suited most to substrates for constituting heating members, such as, ceramic heaters, susceptors and the like. Moreover, because all the contents of the metal elements except for aluminum are not more than 100 ppm, there is no afraid of incurring

contamination. Particularly, there is no afraid that an adverse influence is incurred on the semiconductor wafers and the production apparatus itself.

Moreover, the inventors have found out that though a color unevenness is unavoidably generated on the surface of an aluminum nitride sintered body, such a color unevenness is substantially inconspicuous on the surface of the aluminum nitride sintered body of the present invention, so that the aluminum nitride sintered body of the present invention has an extremely good appearance.

More preferably, the aluminum nitride sintered body assumes black color of a lightness of not more than N 3 according to the definition of JIS Z 8721.

The expression "metal elements except for aluminum" used herein means those of Groups Ia - VIIa, VIII, Ib and IIb as well as a portion of IIIb and IVb (Si, Ga, Ge, etc.) of the periodic table.

Here, the word "lightness" will be explained. Surface color of a substance is expressed by chroma, lightness and hue which are three attributes; color, perception and sense of human. Among these attributes, lightness is a measure of the attribute of the sense of sight for judging whether a reflectance of a substance surface is large or small. The method of representing the measures of the three attributes is defined by JIS Z 8721. Lightness V is based on non-colors wherein the lightness of ideal black is taken as 0 and the lightness of ideal white is taken as 10 and the lightness between the ideal black and the ideal white is divided into 10 lightnesses of an equal spacing of the sense of sight for a lightness of a color so as to express the lightness of the color by a symbol between N 0 - N 10. In case when measuring a lightness of an actual sintered body, pieces of paper of standard colors of lightnesses of N 0 - N 10 are compared with the surface color of the sintered body to determine the lightness of the sintered body. At that time, in principle, the lightness is determined to one decimal place with a value of 0 or 5 at the one decimal place.

More concretely, the inventors have succeeded in obtaining the above aluminum nitride sintered body by hot press sintering a powder of aluminum nitride obtained by reduction nitriding method at a temperature of at least 1,800°C.

Moreover, the inventors have deliberately studied conditions for the hot press sintering using a powder of a high purity aluminum nitride as a raw material to find out that the hot press sintering should be performed at a pressure of at least 120 kg/cm², in order to produce a novel aluminum nitride sintered body of a lightness of not more than N 4. That is, under such a condition the inventors have succeeded in producing a high purity aluminum nitride sintered body of a lightness of not more than N 4 and a relative density of at least 99.3%.

Here, a relative density of the aluminum nitride sintered body is a value defined by a formula [relative density = bulk density/theoretical density] with a unit [%].

As processes of producing a raw material powder of the aluminum nitride sintered body, there are known a reduction nitriding method and direct nitriding method. Chemical formula used in the respective method will be mentioned as follows.

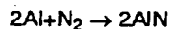
Reduction nitriding method :



Direct nitriding method :



(vapor phase process)



Furthermore, the inventors have studied the texture of the aluminum nitride sintered body of a lightness of not more than N 4 to find out that the size of crystal grains constituting the aluminum nitride sintered body is important. Namely, the inventors have found out that the lightness of the aluminum nitride sintered body is increased if an average particle diameter of the crystal grains exceeds 4.0 μm. Particularly, in a dense aluminum nitride sintered body of a relative density of at least 99.3%, the lightness of the aluminum nitride sintered body exceeds 4 in case when the average particle diameter exceeded 4.0 μm.

Furthermore, viewed from this aspect, the aluminum nitride sintered body has more preferably an average particle diameter of the crystal grains of not more than 3.0 μm.

A powder of aluminum nitride obtained by reduction nitriding method should be sintered at a temperature of at least 1,800°C. Under the condition that each content of the metal elements except for aluminum is not more than 100 ppm in the sintered body as in the present invention, a sintering additive consisting of Y₂O₃ or the like metal oxide cannot be used in an effective amount, so that densification of the sintering body is hardly progressed. Thus, if the firing temperature is less than 1,800°C, a sintered body having the above described large relative density could hardly be produced even under a pressing condition like the hot pressing.

The firing temperature should preferably be not more than 2,000°C. This is because, if the firing temperature exceeds 2,000°C, the sintering body is likely excessively sintered to rather decrease the relative density, and the crystal grains in the sintering body are progressively developed to increase the average particle diameter thereof.

Furthermore, a firing temperature of not more than 1,950°C is preferable from the viewpoint of production, because a shaped body of the powder of aluminum nitride can easily be heated by an ability of a usual sintering apparatus. Meanwhile, when a firing temperature of at least 1,850°C was used, an aluminum nitride sintered body of a relative density of at least 99.7% could be obtained to decrease the lightness of the aluminum nitride sintered body to not more than N 3, even under a pressing condition like the hot pressing.

A holding time for sintering the powder of aluminum nitride obtained by the reduction nitriding method is preferably at least 2 hrs in order to enhance the blackness of the sintered body. However, in the range of the above described firing temperature and pressure, a sintering time of exceeding 5 hrs has a tendency that the crystal grains are excessively developed within the sintered body, so that a holding time at the time of sintering is preferably not more than 5 hrs.

Furthermore, the inventors have found out that, even when a hot isostatic press method is applied on the powder of aluminum nitride prepared by the reduction nitriding method, a high purity aluminum nitride sintered body of a relative density of at least 99.3% and a lightness of not more than N 4 can be produced so far as the temperature and pressure conditions are the same with the above described temperature and pressure.

Moreover, the inventors have found out that, if the powder of aluminum nitride is sintered in a non-oxidizing atmosphere, an aluminum nitride sintered body of a high blackness can easily be produced. As the non-oxidizing atmosphere, atmospheres of nitrogen or the like inert gas are particularly preferable. Furthermore, preferably after the powder of aluminum nitride is preliminarily shaped, the preliminarily shaped body is hot press sintered or hot isostatic press sintered.

The pressure to be applied on the powder of aluminum nitride obtained by reduction nitriding method at the time of sintering is preferably not more than 0.5 t/cm² from the view point of ability of actual apparatus.

Moreover, even in the above described temperature and pressure conditions, an aluminum nitride sintered body of a relative density of 97% of a high lightness could merely be obtained when the powder of the high purity aluminum nitride was that prepared by direct nitriding method. However, this is considered due to a fact that the raw material powder prepared by the direct nitriding method is difficult to sinter without a sintering additive.

In the above case, if the powder of aluminum nitride added with Y₂O₃ as a sintering additive was used, a sintered body of a lightness of at least 5.5 could merely be produced regardless whether the raw material powder was prepared by reduction nitriding method or direct nitriding method, even when the sintered body had a relative density of at least 99.4%. Namely, it was necessary to use a powder of high purity aluminum nitride containing metal elements of contents of not more than 100 ppm for each metal element except for aluminum.

The inventors have further made studies and as a result found out that an aluminum nitride sintered body of a lightness of not more than 4 can be produced, if the sintering is effected such that a sintered body of a relative density of at least 99.3% and an average particle diameter of not more than 4.0 μm is produced at the time of sintering a powder of high purity aluminum nitride containing metal elements of contents of not more than 100 ppm for each metal element except for aluminum. Moreover, an aluminum nitride sintered body of a lightness of not more than 3 can be produced, if the sintering is effected such that the sintered body has a relative density of at least 99.7%.

In that case, similar results were obtained even when a high purity aluminum nitride powder containing metal elements at contents of not more than 100 ppm for each metal element except for aluminum, prepared by direct nitriding method, was used.

Preferably, the crystal grains constituting the aluminum nitride sintered body have an average particle diameter of at least 0.6 μm. If it is less than 0.6 μm, the sintering becomes insufficient.

Furthermore, preferably, the crystal grains constituting the aluminum nitride sintered body have an average particle diameter of 1.0 - 2.0 μm thereby to obtain the sintered body of a lightness of not more than 3.

The inventors have studied on the reason why the sintered body abruptly assumes black color by raising the relative density of the aluminum nitride sintered body to a very high value of at least 99.3%. And this is considered due to a fact that, if the sintered body has pores exceeding a some limit, visible light beams are irregularly reflected from the interface between the pores and the crystal grains, so that the sintered body looks whitish. If the average particle diameter of the crystal grains constituting the sintered body is small, the number of crystal grain boundary which allows permeation of visible light beams is increased. Though the pores are of course substantially not present due to the high relative density of the sintered body and the size of each crystal grain boundary is small due to the minor amounts of metal elements other than aluminum, it is considered that these crystal grain boundaries have defects (for example, oxygen defect etc.) having energy levels of absorbing visible light beams, and the decreased average particle diameter of the crystal grains associated with the increased number of the crystal grain boundary decreases the lightness of the sintered body.

The aluminum nitride sintered body of the present invention has a large radiation heat amount and a superior heating property, so that it is suited most to substrates of heating members of ceramic heaters, susceptors and the like. Moreover, it has contents of metal elements of not more than 100 ppm for each element except for aluminum, so that it has few afraid of incurring contamination problems. Therefore, it is suited most as materials for high purity processes.

Particularly, in semiconductor production processes, it has no afraid of affecting a serious adverse influence on semiconductor wafers and the production apparatuses themselves.

Preferably, heat conductivity of the aluminum nitride sintered body is at least $90 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ for use as heating members of ceramic heaters, susceptors and the like.

Brief Explanation of Drawings

Fig. 1 is a characteristic graph of aluminum nitride sintered bodies showing a relation between the lightness N and the relative density.

Best Mode for Practicing the Invention

(Comparative Examples 1 - 3 and Example 1)

The inventors actually produced aluminum nitride sintered bodies. As the raw material, a powder of aluminum nitride prepared by the above described direct nitriding method was used.

In Comparative Examples 1 and 2 shown in Table 1, the used raw material powder contained 5 wt% of yttria, while in Comparative Example 3 and Example 1, the used raw material was a high purity aluminum nitride powder not containing yttria.

In Comparative Examples 1 and 3 shown in Table 1, the raw material powders were shaped under monoaxial pressing to prepare preliminarily shaped bodies which were then hot press fired. When effecting the hot-pressing, a pressure of 200 kgf/cm^2 was applied at $1,900^\circ\text{C}$ for 2 hrs. In Example 1, the above described preliminarily shaped body was hot press fired at $1,950^\circ\text{C}$ for 2 hrs under a pressure of 400 kgf/cm^2 . In Comparative Example 2, the preliminarily shaped body was cold isostatic pressed under a pressure of 7 tf/cm^2 to obtain a shaped body, and the shaped body was accommodated in an enveloping chamber made of boron nitride and fired at $1,900^\circ\text{C}$ for 3 hrs under ambient pressure.

The thus obtained aluminum nitride sintered bodies of Comparative Examples 1 - 3 and Example 1 were measured on color tone, lightness, bulk density, relative density, average particle diameter, number of crystal grain boundary, heat conductivity, infrared radiation permeation ratio, contents of impurity elements and contents of main components.

Lightness was measured as described above. Bulk density was measured by Archimedes method. Theoretical density was determined depending on the used raw material powder, namely, theoretical density is 3.36 g/cc in Comparative Examples 1 and 2 wherein the raw material powder is added with an additive of 5% of Y_2O_3 , and theoretical density is 3.26 g/cc in Comparative Example 3 and Example 1 wherein the raw material powder is not added with the additive Y_2O_3 .

Average particle diameter and number of crystal grain boundary are measured by ASTM E 112-85. Namely, the sintered body of each example was worked to prepare a rectangular specimen of a length of 4 mm, a lateral length of 3 mm and a longitudinal length of 40 mm, which was then subjected to a four points bending strength test at $1,300^\circ\text{C}$ in a nitrogen atmosphere. The fractured surface of the crystal grain boundary of the tested specimen was observed by a survey type electron microscope, and a photograph of the fractured surface taken by the electron microscope was image analyzed to determine average particle diameter and number of the crystal grain boundary. That is, a region of $30 \times 30 \mu\text{m}$ was taken as an observation field and measurements were made on 10 observation fields to determine an average value of average particle diameter at each observation field. Number of crystal grain boundary was expressed by measuring a number of crystal grain boundary existing on a linear line of a length of $30 \mu\text{m}$.

In measuring infrared radiation permeation ratio, a specimen having a thickness of $300 \mu\text{m}$ was prepared, a wavelength of the infrared radiation of $5 - 6 \mu\text{m}$ was used, and a IR - 810 type infrared spectrophotometer was used, which is based on TFD electrical direct comparing method and uses a double beam filter and a grating spectroscopy. The results of these measurements are shown in Table 1.

Table 1

		Comparative Example 1	Comparative Example 2	Comparative Example 3	Example 1
Raw Material AlN		Direct Nitrid- ing Method	Direct Nitrid- ing Method	Direct Nitrid- ing Method	Direct Nitrid- ing Method
Y ₂ O ₃ Addition Amount		5 wt%	5 wt%	None	None
Firing Method		Hot Press	Amb. Press	Hot Press	Hot Press
Firing Temp. (°C)		1,900	1,900	1,900	1,950
Holding Time (hrs)		2	3	2	2
Pressure (kg/cm ²)		200	0	200	400
Color Tone		Gray	Pale Brown	White	Black Gray
Lightness		N6	N7	N9	N3.5
Bulk Density (g/cc)		3.34	3.30	3.15	3.24
Relative Density (%)		99.4	98.2	97.0	99.4
Average Particle Diameter (μm)		2.0	3.1	2.4	2.0
Number of Grain Boundary		15	9	13	15
Heat Conductivity(W/mk)		163.2	163.2	-	-
Infrared Permeation(%)		14	-	6.5	-
Impurity Content ppm	Si	35	54	67	60
	Fe	6	6	4	4
	Ca	6	13	4	4
	Mg	5	4	4	4
	K	<1	<1	2	1
	Na	<1	<1	1	1
	Cr	2	2	1	1
	Mn	2	1	2	1
	Ni	<1	<1	<1	<1
	Cu	<1	<1	<1	<1
	Zn	<1	<1	<1	<1
	W	<1	<1	<1	<1
Main Component wt%	B	<1	24	5	4
	Y	3.75%	3.89%	<1	<1
	Al	62.40	62.45	65.89	64.15
	N	31.46	31.75	33.18	32.86
	O	2.35	2.51	1.16	1.10
	C	0.04	0.01	0.03	0.03

As seen from Table 1, when the powder of aluminum nitride prepared by direct nitriding method was used, the obtained sintered bodies assume gray, pale brown or white color tone and have high lightnesses, so that they are inferior in heat radiation property. Particularly, in Comparative Example 1 wherein the raw material powder containing 5 wt% of yttria was hot pressed at a temperature of 1,900°C under a pressure of 200 kgf/cm², an increased relative den-

sity of 99.4% was obtained even though the raw material powder was prepared by direct nitriding method. This is due to a function of yttria of accelerating the sintering. However, the lightness was suppressed merely to N 6. This is considered due to the function of the sintering additive.

In Comparative Example 2, though the shaped body was prepared by cold isostatic press method, the sintered body had a relative density of 98.2% so that the lightness is still high.

In Comparative Example 3, though a powder of a high purity aluminum nitride prepared by direct nitriding method was hot press sintered at a temperature of 1,900°C under a pressure of 200 kgf/cm², the sintered body had a relative density of only 97.0% and white color tone. Such a raw material powder needs a more high pressure.

In Example 1, though the raw material powder prepared by direct nitriding method was used and a sintering additive was not used, the use of a high pressure of 400 kgf/cm² at the time of hot pressing could succeed in improving the densification of the sintered body to a relative density of 99.4%. As a result, a sintered body of a lightness of N 3.5 and a black gray color tone could be obtained.

(Comparative Examples 4 - 6)

In the same manner as in Comparative Examples 1-3, aluminum nitride sintered bodies were produced using as the raw material a powder of aluminum nitride prepared by the above described reduction nitriding method.

In Comparative Examples 4 and 5 shown in Table 2, the raw material powder containing 3 wt% of yttria was used, and in Comparative Example 6, the raw material powder of a high purity aluminum nitride not containing yttria was used.

In Comparative Example 4, the raw material powder was shaped under monoaxial pressing to prepare a preliminarily shaped body which was then hot press fired. When effecting the hot pressing, a pressure of 200 kgf/cm² was applied at 1,900°C for 2 hrs. In Comparative Examples 5 and 6, the above described preliminarily shaped body was cold isostatic pressed under a pressure of 7 tf/cm² to obtain a shaped body, and the shaped body was accommodated in an enveloping chamber made of boron nitride and fired at 1,900°C for 3 hrs under an ambient pressure.

The thus obtained aluminum nitride sintered bodies of Comparative Examples 4 - 6 were measured on the same items as described above. The results of these measurements are shown in Table 2. In Comparative Examples 4 and 5 wherein the amount of addition of Y₂O₃ is 3 wt%, the theoretical density of the sintered bodies is 3.29 g/cc.

Table 2

		Comparative Example 4	Comparative Example 5	Comparative Example 6
	Raw Material AlN	Reduction Nitrid- ing Method	Reduction Nitrid- ing Method	Reduction Nitrid- ing Method
	Y ₂ O ₃ Addition Amount	3 wt%	3 wt%	None
	Firing Method	Hot Press	Ambient Press	Ambient Press
	Firing Temp. (°C)	1,900	1,900	1,900
	Holding Time (hrs)	2	3	3
	Pressure (kg/cm ²)	200	0	0
	Color Tone	Gray	Pale Brown	White
	Lightness	N5.5	N7	N9
	Bulk Density (g/cc)	3.27	3.25	2.86
	Relative Density (%)	99.4	98.8	88.0
	Average Particle Diameter (μm)	1.2	2.0	0.7
	Number of Grain Boundary	18	15	27
	Heat Conductivity (W/mk)	150.0	188.0	-
	Impurity Content ppm			
	Si	71	51	19
	Fe	12	12	6
	Ca	14	30	9
	Mg	7	<1	2
	K	4	<1	2
	Na	2	<1	2
	Cr	2	2	<1
	Mn	<1	<1	<1
	Ni	<1	<1	<1
	Cu	1	1	<1
	Zn	<1	<1	<1
	W	<1	<1	<1
	B	<1	37	<1
	Y	2.06%	2.11%	<1
	Main Component wt%			
	Al	64.24	64.02	61.43
	N	32.14	32.76	29.50
	O	1.22	1.62	0.43
	C	0.04	0.02	0.06

As seen from Table 2, in Comparative Example 4, a raw material powder containing 3 wt% of yttria was used and hot press sintered at a condition of a pressure of 200 kgf/cm² and a temperature of 1,900°C, and the obtained sintered body had a relative density of 99.4%. Therefore, in case of the powder of aluminum nitride containing yttria, the sintered bodies did not show a change in relative density regardless whether the powder was prepared by direct nitriding method

EP 0 743 290 A1

or reduction nitriding method. However, lightness of the sintered body was 5.5 and color tone was gray, even in Comparative Example 4.

In Comparative Example 5, though a powder of material containing 3 wt% of yttria was fired at ambient pressure, the sintered body had a relative density of 98.8% and a high lightness.

In Comparative Example 6, though a powder of a high purity aluminum nitride containing a very small amount of impurities and not containing yttria or the like additive was used, white sintered bodies of low relative densities could only be produced.

(Comparative Examples 7 - 9)

Aluminum nitride sintered bodies were produced in the same manner as in Comparative Examples 1 - 3. As the raw material powder, a powder of a high purity aluminum nitride not containing yttria prepared by the above described reduction nitriding method, was used. The powder was monoaxially press formed to prepare preliminarily shaped bodies, which were then hot press fired in a nitrogen atmosphere.

In case of the hot press firing, the firing was effected at a pressure of 50 kgf/cm² and a temperature of 1,900°C for 2 hrs in Comparative Example 7, a pressure of 100 kgf/cm² and a temperature of 1,800°C for 2 hrs in Comparative Example 8, and a pressure of 100 kgf/cm² and a temperature of 1,900°C for 2 hrs in Comparative Example 9.

The thus obtained sintered bodies of Comparative Examples 7 - 9 were measured in the same manner as described above. The results of the measurements were shown in Table 3.

Table 3

		Comparative Example 7	Comparative Example 8	Comparative Example 9
	Raw Material AlN	Reduction Nitrid- ing Method	Reduction Nitrid- ing Method	Reduction Nitrid- ing Method
	Y ₂ O ₃ Addition Amount	None	None	None
	Firing Method	Hot Press	Hot Press	Hot Press
	Firing Temp. (°C)	1,900	1,800	1,900
	Holding Time (hrs)	2	2	2
	Pressure (kg/cm ²)	50	100	100
	Color Tone	White	Pale Gray	Gray
	Lightness	N8	N7	N6
	Bulk Density (g/cc)	2.97	3.14	3.23
	Relative Density (%)	91.1	96.3	99.1
	Average Particle Diameter (μm)	1.2	2.5	3.0
	Number of Grain Boundary	18	12	10
	Impurity Content ppm			
	Si	13	12	13
	Fe	5	5	5
	Ca	14	15	13
	Mg	<1	<1	<1
	K	1	1	1
	Na	<1	<1	<1
	Cr	1	1	1
	Mn	<1	<1	<1
	Ni	<1	<1	<1
	Cu	<1	<1	<1
	Zn	<1	<1	<1
	W	<1	<1	<1
	B	<1	<1	<1
	Y	<1	<1	<1
	Main Component wt%			
	Al	65.82	65.35	65.45
	N	33.70	33.61	33.58
	O	0.93	0.92	0.90
	C	0.05	0.04	0.04

In Comparative Example 7, presumably the sintering was not progressed sufficiently, because the pressure was a low value of 50 kg/cm², so that the sintered body had a relative density of 91.1% and white color tone.

In Comparative Example 8, though the pressure was 100 kg/cm² and the temperature was 1,800°C, the sintering was also not progressed sufficiently, so that the sintered body had a relative density of 96.3% and pale gray color tone.

In Comparative Example 9, the sintering was effected at a higher temperature of 1,900°C under a pressure of 100 kg/cm², so that the sintered body had a relative density of 99.1% and pale gray color tone.

(Examples 2 - 5)

In the same manner as in Comparative Examples 7 - 9, aluminum nitride sintered bodies were produced. As the raw material, a powder of a high purity aluminum nitride prepared by the above described reduction nitriding method and not containing yttria, was used. The powder was then monoaxially press formed to prepare preliminarily shaped bodies which were then hot press fired in a nitrogen atmosphere. However, at the time of hot press firing, the firing temperature, the holding time and the pressure were changed as shown in Table 4.

The thus obtained aluminum nitride sintered bodies of Examples 2 - 5 were measured in the same manner as described above. The results of the measurements are shown in Table 4. A relation between the lightness N and the relative density of the sintered bodies measured on Comparative Examples 7 - 9 and Examples 2 and 3 were shown in Fig. 1.

Table 4

		Example 2	Example 3	Example 4	Example 5
Raw Material AlN		Reduction Nitriding Method	Reduction Nitriding Method	Reduction Nitriding Method	Reduction Nitriding Method
Y ₂ O ₃ Addition Amount		None	None	None	None
Firing Method		Hot Press	Hot Press	Hot Press	Hot Press
Firing Temp. (°C)		1,800	1,900	1,900	1,950
Holding Time (hrs)		2	2	2	2
Pressure (kg/cm ²)		200	200	120	150
Color Tone		Black Gray	Black Gray	Black Gray	Black Gray
Lightness		N3.5	N3	N3.5	N3.5
Bulk Density (g/cc)		3.24	3.26	3.24	3.25
Relative Density (%)		99.4	100	99.4	99.7
Average Particle Diameter (μm)		0.6	1.1	2.7	3.0
Number of Grain Boundary		28	19	11	10
Heat Conductivity (W/mk)		-	92	-	-
Infrared Permeation (%)		-	26	-	-
Impurity Content ppm	Si	15	16	15	15
	Fe	4	4	4	4
	Ca	9	10	10	9
	Mg	<1	<1	<1	<1
	K	1	1	1	1
	Na	<1	<1	<1	<1
	Cr	1	1	1	1
	Mn	<1	<1	<1	<1
	Ni	<1	<1	<1	<1
	Cu	<1	<1	<1	<1
	Zn	<1	<1	<1	<1
	W	<1	<1	<1	<1
	B	<1	<1	<1	<1
	Y	<1	<1	<1	<1

Table 4 (continued)

		Example 2	Example 3	Example 4	Example 5
Main Component wt%	Al	65.33	65.59	65.33	65.58
	N	33.60	33.64	33.57	33.58
	O	0.88	0.85	0.89	0.90
	C	0.04	0.03	0.04	0.04

As seen from Table 4, in Example 2, the shaped body of the powder of the above described raw material aluminum nitride was hot pressed by firing at 1,800°C under a pressure of 200 kg/cm² for 2 hrs to obtain a sintered body having black gray color, a lightness of N 3.5, a relative density of 99.4% and an average particle diameter of 0.6 μm. It is considered that, at this condition, the sintering progressed sufficiently and the pressure was relatively large for the firing temperature of 1,800°C so that the development of the crystal grains was suppressed.

In Example 3, the hot press firing was effected at 1,900°C under a pressure of 200 kg/cm² for 2 hrs to obtain a sintered body of black gray color of a lightness of N 3, a relative density of 100%, and an average particle diameter of 1.1 μm. The sintered body obtained at this condition shows a further progressing of the sintering and some further development of the crystal grains and a further low lightness as compared with Example 2.

In Example 4, the hot press firing was effected at 1,900°C under a pressure of 120 kg/cm² for 2 hrs to obtain a sintered body of black gray color of a lightness of N 3.5, a relative density of 99.4%, and an average particle diameter of 2.7 μm. It is considered that, because the sintered body obtained at this condition shows a further development of the crystal grains, the lightness became a little larger as compared with Example 2.

In Example 5, the hot press firing was effected at 1,950°C under a pressure of 150 kg/cm² for 2 hrs to obtain a sintered body of black gray color of a lightness of N 3.5, a relative density of 99.7%, and an average particle diameter of 3.0 μm. It is considered that because the firing temperature was higher and the pressure was lower than Example 3, the development of the crystal grains could progressed a little easier and the lightness became a little lower.

In Example 3, the obtained sintered body had a relative density of 100.0% and an infrared radiation permeation ratio of 26%.

(Examples 6 - 7 and Comparative Examples 10 - 11)

In the same manner as in Comparative Examples 7 - 9, aluminum nitride sintered bodies of Examples 6 - 7 and Comparative Examples 10 - 11 were produced. As the raw material, the powder of a high purity aluminum nitride prepared by the above described reduction nitriding method not containing yttria was used, and the raw material powder was monoaxially pressed to form preliminarily shaped bodies, which were then hot press fired in a nitrogen atmosphere. However, at the time of hot press firing, the firing temperature, the holding time and the pressure were changed as shown in Table 5. In Comparative Example 11, the sintered body of the above described Example 3 was further heat treated at 1,950°C for 2 hrs in a nitrogen atmosphere to obtain the sintered body of Comparative Example 11.

The thus obtained sintered bodies of Examples 6 - 7 and Comparative Examples 10 - 11 were measured in the same manner as described above. The results of these measurements are shown in Table 5.

Table 5

		Example 6	Example 7	Comparative Example 10	Comparative Example 11
	Raw Material AlN	Reduction Nitriding Method	Reduction Nitriding Method	Reduction Nitriding Method	Reduction Nitriding Method
	Y ₂ O ₃ Addition Amount	None	None	None	None
	Firing Method	Hot Press	Hot Press	Hot Press	After Hot press, heat treated at 1,950°C for 2 hours in nitrogen atmosphere
	Firing Temp. (°C)	1,850	1,900	1,950	
	Holding Time (hrs)	2	5	7	
	Pressure (kg/cm ²)	120	200	200	
	Color Tone	Black Gray	Black Gray	Gray	Gray
	Lightness	N4	N4	N5	N5
	Bulk Density (g/cc)	3.24	3.26	3.23	3.26
	Relative Density (%)	99.3	100	99.1	100
	Average Particle Diameter (μm)	3.1	3.8	3.2	4.2
	Number of Grain	10	6	9	5
	Boundary				
	Heat Conductivity (W/mk)	-	-	-	-
	Infrared Permeation (%)	-	-	-	-
Impurity Content ppm	Si	15	15	15	15
	Fe	4	4	4	4
	Ca	9	9	9	9
	Mg	<1	<1	<1	<1
	K	1	1	1	1
	Na	<1	<1	<1	<1
	Cr	1	1	1	1
	Mn	<1	<1	<1	<1
	Ni	<1	<1	<1	<1
	Cu	<1	<1	<1	<1
	Zn	<1	<1	<1	<1
	W	<1	<1	<1	<1
	B	<1	<1	<1	<1
	Y	<1	<1	<1	<1
Main Component wt%	Al	65.40	65.29	65.30	65.57
	N	33.60	32.91	32.92	33.37
	O	0.88	0.92	0.92	0.99
	C	0.04	0.03	0.03	0.03

In Example 6, the firing was effected at a firing temperature of 1,850°C under a pressure of 120 kg/cm² for a holding time of 2 hrs to obtain a sintered body of a lightness of N 4 and a relative density of 99.3%. The sintered body had an average particle diameter of 3.1 µm measured by the above described method.

In Example 7, the firing was effected at a firing temperature of 1,900°C under a pressure of 200 kg/cm² for a holding time of 5 hrs. The thus obtained sintered body had a bulk density of 3.26 g/cm³ same as that of Example 3 but an increased lightness of N 4. The sintered body had an average particle diameter of 3.8 µm measured by the above described method, showing that the development of the crystal grains progressed as compared with Example 3. It is considered that the lightness of the sintered body was increased for the sake of the development of the crystal grains.

In Comparative Example 10, the firing was effected at a firing temperature of 1,950°C under a pressure of 200 kg/cm² for a holding time of 7 hrs to obtain a sintered body of a lightness of N 5 of gray color and a relative density of 99.1% and an average particle diameter of 3.2 µm. The sintered body obtained by this condition showed an excessively progressed firing as compared with Example 3 and hence an increased lightness.

In Comparative Example 11, the sintered body of Example 3 were further heat treated at a firing temperature of 1,950°C under an ambient pressure in a nitrogen atmosphere for a holding time of 2 hrs. As a result, the sintered body after the heat treatment had a bulk density of 3.26 g/cm³ showing an unchanged value as compared with the value of the sintered body before the heat treatment but had gray color tone and an increased lightness of N 5. As a result of measurement by the above described method, the sintered body obtained after the heat treatment had an average particle diameter of 4.2 µm. As seen from these results, in case of the heat treatment at ambient pressure, excessive sintering was not occurred if the heat treatment was effected in a relatively short period of time, however, development of the crystal grains occurred, and hence the color tone of the sintered body turned gray.

(Experiments of Heating Wafers)

The aluminum nitride sintered body produced by Example 3 was worked into a plate of a diameter of 210 mm and a thickness of 10 mm. The plate was placed in a vacuum chamber equipped with a heating mechanism by means of an infrared radiation lamp. On the lamp was mounted a silicon wafer of a diameter of 8 inches and a thermocouple was attached thereto for simultaneously measuring the temperatures of the plate and the silicon wafer. As the infrared radiation lamp, 20 tubes of 500 W lamps each lamp having a peak of infrared radiation at around a wavelength of 1 µm were attached on an aluminum reflection plate, and the reflection plate and the lamps were arranged at outside of the vacuum chamber. The infrared radiation beams emitted from the infrared radiation lamps were directly or after reflected from the reflection plate passed through a round quartz window of a diameter of 250 mm and a thickness of 5 mm arranged in the vacuum chamber, reached to the aluminum nitride plate to heat the plate.

In the heating mechanism, the infrared radiation lamps were heat generated to raise the temperature of the aluminum nitride plate from room temperature to 700°C in 11 min and held at 700°C for 1 hr, and thereafter the lamps were put off to gradually cool the plate. As a result, the infrared radiation lamps consumed an electric power of a maximum of 860 W to afford a stable controlling of the wafer temperature.

As a result of measurement, the silicon wafer had a temperature of 611°C when the temperature of the plate was held at 700°C.

Similar experiments were performed on the aluminum nitride sintered bodies produced by Examples 4 and 5 to obtain the same results as described above.

Similar experiments were carried out into effect on plates prepared from the aluminum nitride sintered body produced by Comparative Example 1, which is a white aluminum nitride sintered body obtained by firing at 1,900°C and having a density of 99.4%. At that time, consumed electric power reached to a value of 10 KW at the maximum and the temperature increasing time was delayed by around 2 min. The heat cycle of temperature increase and decrease between room temperature and 700°C was repeated to find out that the infrared radiation lamps were likely burned out.

As a result of measurement, the silicon wafer had a temperature of 593°C when the temperature of the plate was held at 700°C, showing also a lower temperature as compared with the above described values of those of Examples 3 - 5.

As seen from the above results, the aluminum nitride according to the present invention is stable and has a better capability of absorbing an infrared radiation beam and a superior heat radiating ability than white aluminum nitride at the time of heating wafers.

Though in the foregoing explanations the present invention was explained with reference to specific preferable embodiments, it should of course be understood that various other manners and embodiments can be practiced without departing from the real spirit and scope of the present invention as defined in the appended claims.

Industrial Applicability

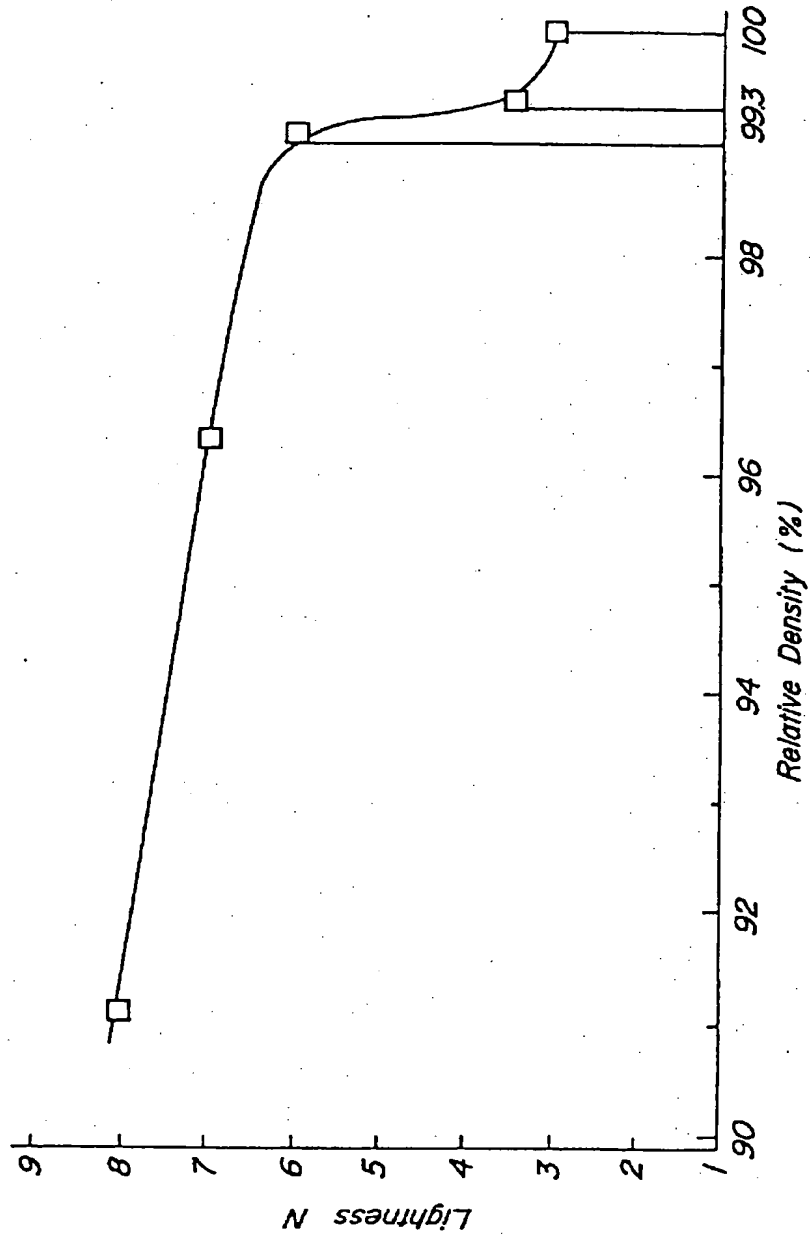
The aluminum nitride sintered body and its production method of the present invention can be satisfactorily applicable to heating elements, such as, ceramic heaters, susceptors and the like, particularly heating members for arrang-

ing in semiconductor producing apparatuses, such as, ceramic heaters, ceramic susceptors, ceramic electrostatic chucks, ceramic susceptors accommodating high frequency metal electrodes and the like.

Claims

1. An aluminum nitride sintered body, comprising metal elements of contents of not more than 100 ppm for each metal element except for aluminum and assuming black color of a lightness of not more than N 4 according to the definition of JIS Z 8721.
2. The aluminum nitride sintered body of claim 1, comprising a relative density of at least 99.3%.
3. The aluminum nitride sintered body of claim 2, comprising an average particle diameter of crystal grains for constituting the sintered body of at least 0.6 μm but not more than 4.0 μm .
4. The aluminum nitride sintered body of claim 3, comprising an average particle diameter of crystal grains for constituting the sintered body of not more than 3.0 μm .
5. The aluminum nitride sintered body of claim 4, comprising an average particle diameter of crystal grains for constituting the sintered body of at least 1.0 μm but not more than 2.0 μm .
6. A method of producing an aluminum nitride sintered body, comprising sintering a powder of aluminum nitride obtained by reduction nitriding method at a temperature of at least 1,800°C under a pressure of at least 120 kg/cm².
7. The method of producing an aluminum nitride sintered body of claim 6, wherein the powder of aluminum nitride is sintered at a temperature of not more than 2,000°C.
8. The method of producing an aluminum nitride sintered body of claim 6, wherein the powder of aluminum nitride is sintered under a pressure of at least 200 kg/cm².
9. The method of producing an aluminum nitride sintered body of claim 6, wherein the sintering of the powder of aluminum nitride is effected for at least 2 hrs but not more than 5 hrs.
10. A method of producing an aluminum nitride sintered body, when sintering a powder of aluminum nitride containing metal elements of contents of not more than 100 ppm for each metal element except for aluminum to obtain the sintered body, the sintering is effected to obtain a sintered body of a relative density of at least 99.3% and an average particle diameter of crystal grains for constituting the sintered body of at least 0.6 μm but not more than 4.0 μm .

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/00141

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C04B35/581

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C04B35/581

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, A, 62-223070 (Elektroschmelzwerk Kempten GmbH.), October 1, 1987 (01. 10. 87) & EP, A, 237072 & DE, A, 3608326 & US, A, 4803183 & US, A, 4908173 & CA, A, 1261887	1-4, 6-8, 10
X	JP, A, 63-85055 (Asahi Glass Co., Ltd.), April 15, 1988 (15. 04. 88) (Family: none)	1, 2, 10
A	JP, A, 1-219068 (Narumi Seito K.K.), September 1, 1989 (01. 09. 89) (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" Later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)	"A" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

April 3, 1995 (03. 04. 95)

Date of mailing of the international search report

April 18, 1995 (18. 04. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

(19) 日本国特許庁 (J P)

再公表特許 (A 1)

(11) 国際公開番号

WO 95 / 21139

発行日 平成 8 年 (1996) 6 月 25 日

(43) 国際公開日 平成 7 年 (1995) 8 月 10 日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 4 B 35/581

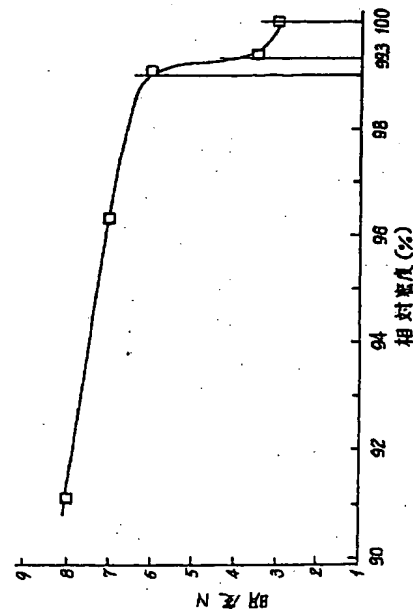
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

出願番号	特願平7-520502	(71) 出願人	日本碍子株式会社
(21) 国際出願番号	PCT/J P 95 / 0 0 1 4 1		愛知県名古屋市中区瑞穂区須田町2番56号
(22) 国際出願日	平成7年(1995)2月3日	(72) 発明者	左近 淳司
(31) 優先権主張番号	特願平6-11804		愛知県名古屋市中区瑞穂区岳見町1丁目34番地
(32) 優先日	平6(1994)2月3日		日本碍子株式会社岳見寮内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	牛越 隆介
(31) 優先権主張番号	特願平6-50481		岐阜県多治見市元町4丁目8番地8
(32) 優先日	平6(1994)3月22日	(72) 発明者	梅本 健一
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		愛知県豊田市広美町上之切62番地
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP, KR, US	(72) 発明者	小林 廣道
			三重県四日市市浮橋1丁目11番地の1
		(74) 代理人	弁理士 杉村 暁秀

(54) 【発明の名称】 窒化アルミニウム焼結体及びその製造方法

(57) 【要約】

アルミニウムを除く金属元素の含有量がいずれも100 ppm以下であり、かつJIS Z 8721に規定する明度がN4以下の黒色を呈していることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体を提供する。好ましくは、この窒化アルミニウム焼結体の相対密度が99.3%以上であり、この焼結体を構成する結晶粒子の平均粒径が4.0 μm 以下、0.6 μm 以上である。還元窒化法により得られた窒化アルミニウム粉末を、1800℃以上の温度、120 kg/cm²以上の圧力で焼結させる。この温度は、2000℃以下とすることが好ましく、また、2時間以上、5時間以下焼結させることが好ましい。



【特許請求の範囲】

1. アルミニウムを除く金属元素の含有量がいずれも100ppm以下であり、かつJIS Z 8721に規定する明度がN4以下の黒色を呈していることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体。
2. 窒化アルミニウム焼結体の相対密度が99.3%以上である、請求項1記載の窒化アルミニウム焼結体。
3. 前記窒化アルミニウム焼結体を構成する結晶粒子の平均粒径が4.0 μ m以下、0.6 μ m以上であることを特徴とする、請求項2記載の窒化アルミニウム焼結体。
4. 前記窒化アルミニウム焼結体を構成する結晶粒子の平均粒径が3.0 μ m以下であることを特徴とする、請求項3記載の窒化アルミニウム焼結体。
5. 前記窒化アルミニウム焼結体を構成する結晶粒子の平均粒径が2.0 μ m以下、1.0 μ m以上であることを特徴とする、請求項4記載の窒化アルミニウム焼結体。
6. 還元窒化法により得られた窒化アルミニウム粉末を、1800℃以上の温度、120kg/cm²以上の圧力で焼結させることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体の製造方法。
7. 前記窒化アルミニウム粉末を2000℃以下の温度で焼結させることを特徴とする、請求項6記載の窒化アルミニウム焼結体の製造方法。
8. 前記窒化アルミニウム粉末を200kg/cm²以上の圧力で焼結させることを特徴とする、請求項6記載の窒化アルミニウム焼結体の製造方法。
9. 前記窒化アルミニウム粉末を2時間以上、5時間以下焼結させることを特徴とする、請求項6記載の窒化アルミニウム焼結体の製造方法。
10. アルミニウムを除く金属元素の含有量がいずれも100ppm以下である窒化アルミニウム粉末を焼結させて焼結体を得るのに際し、この焼結体の相対密度を99.3%以上とし、前記焼結体を構成する結晶粒子の平均粒径を4.0 μ m以下、0.6 μ m以上とすることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

窒化アルミニウム焼結体及びその製造方法技術分野

本発明は、窒化アルミニウム焼結体及びその製造方法に関するものである。

発明の背景

従来、エッチング装置、化学的気相成長装置等の半導体装置においては、いわゆるステンレスヒーターや、間接加熱方式のヒーターが一般的であった。しかし、これらの熱源を用いると、ハロゲン系腐食性ガスの作用によってパーティクルが発生することがあり、また熱効率が悪かった。

こうした問題を解決するため、本発明者は、緻密質セラミックス基材の内部に、高融点金属からなるワイヤーを埋設したセラミックスヒーターを提案した。このワイヤーは、円盤状基材の内部で螺旋状に巻回されており、かつこのワイヤーの両端に端子を接続する。こうしたセラミックスヒーターは、特に半導体製造用として優れた特性を有していることが判った。

セラミックスヒーターの基体を構成するセラミックスとしては、窒化珪素、窒化アルミニウム、サイアロン等の窒化物系セラミックスが好ましいと考えられている。また、セラミックスヒーター上にサセプターを設置し、このサセプターの上に半導体ウエハーを設置して、半導体ウエハーを加熱する場合がある。

こうしたセラミックスヒーターやサセプターの基材としては、本発明者の研究によれば、窒化アルミニウムが好ましい。なぜなら、特に半導体製造装置においては、エッチングガスやクリーニングガスとして、 CF_3 等のハロゲン系腐食性ガスを多用するが、これらのハロゲン系腐食性ガスに対する耐蝕性の点で、窒化アルミニウムがきわめて高度の耐食性を有していることが確認されたからである。

一方、こうしたヒーター、サセプターとして使用される基材は、黒色であることが望まれる。黒色の基材の方が、白色の基材よりも輻射熱量が多く、加熱特性が優れているからである。

しかし、窒化アルミニウム焼結体自体は、一般的に白色又は灰白色を呈するの

で、輻射特性が劣っている。このため、窒化アルミニウム焼結体を黒色にするために、原料粉末中に適切な金属元素を添加し、これを焼成して、黒色の窒化アルミニウム焼結体を製造している（特公平5-64697号公報参照）。この添加物としては、タングステン、酸化チタン、ニッケル、パラジウム等が知られている。

しかし、このように金属元素を黒色化剤として窒化アルミニウム焼結体中に添加すると、この添加物の影響により、窒化アルミニウム焼結体中の不純物の含有量が大きくなる。特に、半導体製造プロセスにおいては、窒化アルミニウム焼結体中に、I a族元素、I I a族元素、遷移金属元素が存在していると、たとえその存在量が微量であっても、半導体ウエハーや装置自体に対して、重大な悪影響を与えうる。例えば、半導体の欠陥等の原因となりうる。

発明の開示

本発明は、アルミニウムを除く金属元素の含有量がいずれも100ppm以下であり、かつJIS Z 8721に規定する明度がN4以下の黒色を呈していることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体に係るものである。

また、本発明は、還元窒化法により得られた窒化アルミニウム粉末を、1800℃以上の温度、120kg/cm²以上の圧力で焼結させることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体の製造方法に係るものである。

また、本発明は、アルミニウムを除く金属元素の含有量がいずれも100ppm以下である窒化アルミニウム粉末を焼結させて焼結体を得るのに際し、この焼結体の相対密度を99.3%以上とし、前記焼結体を構成する結晶粒子の平均粒径を4.0μm以下、0.6μm以上とすることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体の製造方法に係るものである。

本発明者は、窒化アルミニウム焼結体を研究する過程で、アルミニウム以外には焼結助剤等の金属元素をほとんど含有しておらず、しかも、JIS Z 8721に規定する明度がN4以下の黒色を呈する、きわめて明度の低い黒灰色ないし黒褐色の窒化アルミニウム焼結体を提供することに成功した。

こうした窒化アルミニウム焼結体によれば、JIS Z 8721に規定する

明度がN4以下の黒色を呈しているので、輻射熱量が大きく、加熱特性が優れている。従って、セラミックスヒーター、サセプター等の発熱材を構成する基材として、最適である。しかも、アルミニウムを除く金属元素の含有量がいずれも100ppm以下であるので、汚染を起こすおそれがない。特に、半導体製造プロセスにおいて、半導体ウエハーや装置自体に対して悪影響を与えるおそれがない

。しかも、窒化アルミニウム焼結体においては、その表面に不可避免的に色ムラが発生するのであるが、本発明の窒化アルミニウム焼結体の表面では、この色ムラがほとんど目立つことはなく、窒化アルミニウム焼結体の外観がきわめて良好となることがわかった。

窒化アルミニウム焼結体が、JIS Z 8721に規定する明度がN3以下の黒色を呈していることが、更に好ましい。

ここで、「アルミニウム以外の金属元素」とは、周期律表のIa~VIIa、VIII、Ib、IIb及びIIIb、IVbの一部(Al、Si、Ga、Ge等)をいう。

ここで、明度(lightness)について説明する。物体の表面色は、色知覚の3属性である色相、明度および彩度によって表示されている。このうち明度とは、物体表面の反射率が高いか、小さいかを判定する視覚の属性を示す尺度である。これらの3属性の尺度の表示方法は、JIS Z 8721に規定されている。明度Vは、無彩色を基準としており、理想的な黒の明度を0とし、理想的な白の明度を10とし、理想的な黒と理想的な白との間で、その色の明るさの知覚が等歩度となるように10分割し、N0~N10の記号で表示する。実際の焼結体の明度を測定する際には、N0~N10に対応する各標準色票と、焼結体の表面色とを比較し、焼結体の明度を決定する。この際、原則として小数点一位まで明度を決定し、かつ小数点一位の値は0または5とする。

更に具体的には、本発明者は、還元窒化法により得られた窒化アルミニウム粉末を、1800℃以上の温度でホットプレス焼結することにより、上記の窒化アルミニウム焼結体を得ることに成功した。

しかも、本発明者は、このホットプレス焼結の条件を詳細に検討した結果、高

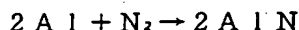
純度窒化アルミニウム粉末を原料として使用した焼結体においては従来ない、明度N4以下の窒化アルミニウム焼結体を製造するためには、ホットプレス時の圧力を 120 kg/cm^2 以上とする必要があることを見いだした。即ち、こうした条件下において、相対密度99.3%以上、明度N4以下の高純度窒化アルミニウム焼結体を製造することに成功した。

ここで、窒化アルミニウム焼結体の相対密度とは、〔相対密度＝嵩密度／理論密度〕の式によって定義される値であり、その単位は「%」である。

また、窒化アルミニウム焼結体の原料粉末の製造方法としては、還元窒化法と直接窒化法とが知られている。各方法で採用する化学式を、以下に列挙する。

還元窒化法： $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{AlN} + 3\text{CO}$

直接窒化法： $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{AlN} + 3\text{C}_2\text{H}_6$ (気相法)



更に、本発明者は、明度が4以下である窒化アルミニウム焼結体の組織を検討したところ、窒化アルミニウム焼結体を構成する結晶粒子の粒径の大きさが重要であることを発見した。即ち、この平均粒径が $4.0\text{ }\mu\text{m}$ を越えると、窒化アルミニウム焼結体の明度が上昇してくることが判明した。特に、窒化アルミニウム焼結体の相対密度が99.3%以上の緻密な焼結体において、上記の平均粒径が $4.0\text{ }\mu\text{m}$ を越えると、その明度が4を越えてくることが判明した。

更に、この観点から、窒化アルミニウム焼結体を構成する結晶粒子の平均粒径を $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが、一層好ましい。

還元窒化法により得られた窒化アルミニウム粉末を焼結させる際の温度は、 1800°C 以上とする。本発明のように、焼結体内において、アルミニウム以外の金属元素が 100 ppm 以下である条件下では、 Y_2O_3 等の金属酸化物からなる焼結助剤を有効量使用できないことになる。従って、焼結体の緻密化が進行しにくいので、上記の焼成温度が 1800°C よりも低いと、焼結体の相対密度を上記のように大きくすることは、ホットプレス法のような加圧条件下においても困難であった。

また、この焼成温度は、 2000°C 以下とすることが好ましい。この焼成温度

が2000℃を越えると、過焼結によって焼結体の相対密度がかえって低下してくる傾向があるし、焼結体内で粒子の成長が進行してその平均粒径が増大してくるからである。

更に、この焼成温度を1950℃以下とすると、通常の焼結装置の能力で成形体を容易に加熱できるので、生産上の観点からは好ましい。一方、この焼成温度を1850℃以上とすると、ホットプレスのような加圧条件下においても、窒化アルミニウム焼結体の相対密度を99.7%以上とすることができ、窒化アルミニウム焼結体の明度をN3以下とすることができた。

還元窒化法により得られた窒化アルミニウム粉末を焼結させる際の保持時間は、焼結体の黒色度を高くするためには、2時間以上とすることが好ましい。しかし、上記した焼成温度および圧力の範囲内では、5時間を越えて焼結をさせると、焼結体の内部で粒子の成長が進行しすぎる傾向があったので、この焼結時の保持時間は5時間以下とすることが好ましい。

更に、本発明者は、還元窒化法によって製造した窒化アルミニウム粉末について、ホットアイソスタティックプレス法を使用した場合でも、前述した温度および圧力と同じ温度及び圧力条件下であれば、相対密度99.3%以上、明度N4以下の高純度窒化アルミニウム焼結体を製造できることを確認した。

また、非酸化性雰囲気下に窒化アルミニウム粉末を焼結すると、黒色度の高い窒化アルミニウム焼結体を容易に製造できることを発見した。非酸化性雰囲気としては、窒素等の不活性ガス雰囲気が特に好ましい。更に、窒化アルミニウム粉末を予備成形した後、この予備成形体をホットプレス焼結またはホットアイソスタティックプレス焼結させることが、好ましい。

還元窒化法により得られた窒化アルミニウム粉末を、焼結させる際の圧力は、実際の装置の能力から見ると、0.5 t o n / c m²以下とすることが好ましい。

また、上記した温度条件及び圧力条件下においても、高純度の窒化アルミニウム粉末が、直接窒化法による粉末であった場合には、相対密度97%程度で明度の高い焼結体しか得られなかった。しかし、これは直接窒化法による原料粉末が、焼結助剤なしでは焼結しにくいことに起因すると考えられる。

また、この場合、焼結助剤である Y_2O_3 を添加した窒化アルミニウム粉末を使用すると、たとえ焼結体の相対密度が99.4%以上となっても、たかだか明度5.5以上の焼結体しか製造することができなかった。これは、原料粉末が、還元窒化法による場合も、直接窒化法による場合も、同様であった。即ち、アルミニウムを除く金属元素の含有量がいずれも100ppm以下である高純度窒化アルミニウム粉末を使用することが必要条件であった。

本発明者は更に検討した結果、アルミニウムを除く金属元素の含有量がいずれも100ppm以下である窒化アルミニウム粉末を焼結させるのに際し、焼結体の相対密度が99.3%以上となり、平均粒径が $4.0\mu m$ 以下となるように焼結させれば、明度N4以下の窒化アルミニウム焼結体を製造できることを確認した。更に、焼結体の相対密度が99.7%以上となるように焼結させれば、明度N3以下の窒化アルミニウム焼結体を製造できた。

この場合、直接窒化法によって製造した、アルミニウムを除く金属元素の含有量がいずれも100ppm以下である高純度窒化アルミニウム粉末を使用しても、同様の結果が得られた。

窒化アルミニウム焼結体を構成する粒子の平均粒径は、 $0.6\mu m$ 以上とすることが好ましく、これが $0.6\mu m$ 未満であると、焼結が不十分である。

更に、窒化アルミニウム焼結体を構成する粒子の平均粒径は、 $1.0\mu m$ 以上、 $2.0\mu m$ 以下とすることが好ましく、これによって明度3以下の焼結体を得ることができた。

本発明者は、窒化アルミニウム焼結体の相対密度を、99.3%以上と非常に高くすることによって、焼結体の色が急激に黒くなってくる理由について検討したが、これは焼結体中にある程度以上気孔が存在していると、可視光がこの気孔と粒子との界面で乱反射するため、焼結体が白っぽく見えるものと考えられる。また、焼結体を構成する粒子の平均粒径を小さくすると、可視光が通過する粒界の数が増加する。むろん、焼結体の相対密度が高いために気孔はほとんど存在しておらず、かつアルミニウム以外の金属元素も微量であるために、各粒界の大きさも小さいが、これらの粒界には、可視光を吸収するようなエネルギー準位を有する欠陥が存在しており（例えば、酸素欠陥等）、粒子の平均粒径が小さくなり

粒界数が多くなってくると、明度が低下してくるものと考えられる。

本発明の窒化アルミニウム焼結体によれば、輻射熱量が大きく、加熱特性が優れている。従って、セラミックスヒーター、サセプター等の加熱用部材の基材として、最適である。しかも、アルミニウムを除く金属元素の含有量がいずれも100ppm以下であるので、汚染を起こすおそれが少ない。従って、高純度プロセス用の材料として最適である。特に、半導体製造プロセスにおいて、半導体ウエハーや装置自体に対して、重大な悪影響を与えるおそれがない。

窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率は、特に、セラミックスヒーター、サセプター等の加熱用部材としての用途では、 $90\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上とすることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、高純度窒化アルミニウム焼結体の明度Nと相対密度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

(比較例1～3および実施例1)

本発明者は、実際に窒化アルミニウム焼結体を製造した。原料としては、前述した直接窒化法によって製造した窒化アルミニウム粉末を使用した。

表1に示す比較例1、2においては、イットリアを5重量%含有する粉末を使用し、比較例3、実施例1においては、イットリアを含有しない高純度窒化アルミニウム粉末を使用した。

表1に示す比較例1、3においては、各原料粉末を一軸加圧成形して予備成形体を製造し、これをホットプレス焼成した。ホットプレス焼成する場合には、 200 kgf/cm^2 の圧力を加え、 1900°C で2時間焼成した。実施例1においては、前記予備成形体をホットプレス焼成する際、 400 kgf/cm^2 の圧力を加え、 1950°C で2時間焼成した。比較例2においては、予備成形体を 7 tf/cm^2 の圧力でコールドアイソスタティックプレスして成形体を得、この成形体を窒化ホウ素製の匣鉢の中に収容し、 1900°C で3時間常圧焼成

した。

そして、各例の窒化アルミニウム焼結体について、焼結体の色調、明度、嵩密度、相対密度、平均粒径、粒界数、熱伝導率、赤外線透過率、不純物元素の含有量、主成分の含有量を測定した。

ただし、焼結体の明度は前述のように測定した。焼結体の嵩密度は、アルキメデス法によって測定した。焼結体の理論密度は、原料粉末によって決定される。即ち、 Y_2O_3 の添加量が5重量%である比較例1、2においては、焼結体の理論密度は 3.36 g/cc であり、 Y_2O_3 の添加量が0重量%である比較例3、実施例1においては、焼結体の理論密度は 3.26 g/cc である。

焼結体を構成する粒子の平均粒径および粒界数は、ASTM E112-85に従って実施した。即ち、各例の焼結体を加工して、縦4 mm、横3 mm、長さ40 mmの直方体形状の試料を作成し、各試料について、温度1300℃、窒素雰囲気下で四点曲げ強度試験を行った。粒界が破壊した破壊面を走査型電子顕微鏡で観察し、この走査型電子顕微鏡写真を画像解析し、平均粒径と粒界数とを求めた。即ち、 $30 \times 30 \mu\text{m}$ の領域を1つの観察視野とし、10箇所以上の観察視野を測定して、各観察視野における各平均粒径の平均値を求めた。また、長さ $30 \mu\text{m}$ の直線上に存在する粒界数を測定し、粒界数として表示した。

また、赤外線透過率を測定する際には、測定試料の厚さを $300 \mu\text{m}$ とし、波長を $5 \sim 6 \mu\text{m}$ とし、IR-810型赤外分光光度計を使用した。これは、TFD電氣的直接比法によるものであり、光学系としては、ダブルビームフィルター及びグレーティング分光器を使用している。これらの測定結果を表1に示す。

表 1

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1
AlN原料		直接窒化法	直接窒化法	直接窒化法	直接窒化法
Y, O ₂ の添加量		5 重量%	5 重量%	無 し	無 し
焼成方法		ホットプレス	常圧焼成	ホットプレス	ホットプレス
焼成温度 (°C)		1900	1900	1900	1950
保持時間 (時間)		2	3	2	2
加圧力 kg/cm ²		200	0	200	400
焼結体の色調		灰 色	淡褐色	白 色	黒灰色
明 度 (色度)		N6	N7	N9	N3.5
高密度 g/cc		3.34	3.30	3.15	3.24
相対密度 (%)		99.4	98.2	97.0	99.4
平均粒径 μm		2.0	3.1	2.4	2.0
粒界数		15	9	13	15
熱伝導率 (W/mk)		163.2	163.2	—	—
赤外線透過率 %		14	—	6.5	—
不純物の含有量 PPM	Si	35	54	87	60
	Fe	6	6	4	4
	Ca	6	13	4	4
	Mg	5	4	4	4
	K	1 未満	1 未満	2	1
	Na	1 未満	1 未満	1	1
	Cr	2	2	1	1
	Mn	2	1	2	1
	Ni	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満
	Cu	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満
	Zn	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満
	W	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満
主成分重量 %	B	1 未満	24	5	4
	Y	3.75%	3.89%	1 未満	1 未満
	Al	62.40	62.45	65.89	64.15
	N	31.46	31.75	33.18	32.86
	O	2.35	2.51	1.16	1.10
%	C	0.04	0.01	0.03	0.03

表 1 から判るように、直接窒化法による窒化アルミニウム粉末を使用した場合には、焼結体の色調が灰色、淡褐色、白色であり、明度が高い。従って、輻射特

性が劣っている。特に、比較例1では、イットリアを5重量%含有する粉末を、 200 kg f/cm^2 、 1900°C の条件でホットプレス焼結をしているが、直接窒化法によるものにもかかわらず、相対密度が99.4%にまで上昇している。これは、イットリアの焼結促進作用によるものである。しかし、明度はN6にしかない。これは、焼結助剤の作用によるものと思われる。

比較例2では、コールドアイソスタティックプレス法によって成形体を作成しているが、相対密度は98.2%であり、明度は未だ大きい。

比較例3では、直接窒化法による高純度窒化アルミニウム粉末を、 200 kg f/cm^2 、 1900°C の条件でホットプレス焼結をしているが、相対密度は97.0%にしかならず、白色のものしか得られなかった。こうした粉末では、更に高い圧力が必要である。

実施例1では、直接窒化法による粉末を使用し、かつ焼結助剤を含有させていないが、ホットプレス時の圧力を 400 kg f/cm^2 と大きくすることによって、粒子の成長を抑制しつつ、99.4%の相対密度となるまで緻密化を促進させることに成功した。この結果、N3.5の明度を有する黒灰色の焼結体を得ることに成功した。

(比較例4～6)

比較例1～3と同様にして窒化アルミニウム焼結体を製造した。原料としては、前述した還元窒化法によって製造した窒化アルミニウム粉末を使用した。

表2に示す比較例4、5においては、イットリアを3重量%含有する粉末を使用し、比較例6においては、イットリアを含有しない高純度窒化アルミニウム粉末を使用した。

比較例4においては、原料粉末を一軸加圧成形して予備成形体を製造し、これをホットプレス焼成した。ホットプレス焼成する場合には、 200 kg f/cm^2 の圧力を加え、 1900°C で2時間焼成した。比較例5、6においては、予備成形体を 7 tf/cm^2 の圧力でコールドアイソスタティックプレスして成形体を得、この成形体を窒化ホウ素製の匣鉢の中に収容し、 1900°C で3時間

常圧焼成した。

そして、各例の窒化アルミニウム焼結体について、前記と同様の測定を実施した。これらの測定結果を表2に示す。ただし、 Y_2O_3 の添加量が3重量%である比較例4、5においては、焼結体の理論密度は3.29 g/ccである。

表 2

		比較例 4	比較例 5	比較例 6
AlN原料		還元窒化法	還元窒化法	還元窒化法
Y_2O_3 の添加量		3重量%	3重量%	無し
焼成方法		ホットプレス	常圧焼成	常圧焼成
焼成温度(℃)		1900	1900	1900
保持時間(時間)		2	3	3
加圧力kg/cm ²		200	0	0
焼結体の色調		灰色	淡褐色	白色
明 度(色度)		N5.5	N7	N9
高密度g/cc		3.27	3.25	2.86
相対密度(%)		99.4	98.8	88.0
平均粒径μm		1.2	2.0	0.7
粒界数		18	15	27
熱伝導率(W/mk)		150.0	188.0	—
不純物の含有量 PPM	Si	71	51	19
	Fe	12	12	6
	Ca	14	30	9
	Mg	7	1未満	2
	K	4	1未満	2
	Na	2	1未満	2
	Cr	2	2	1未満
	Mn	1未満	1未満	1未満
	Ni	1未満	1未満	1未満
	Cu	1	1	1未満
	Zn	1未満	1未満	1未満
	W	1未満	1未満	1未満
	B	1未満	37	1未満
	Y	2.06%	2.11%	1未満
主成分重量%	Al	64.24	64.02	61.43
	N	32.14	32.76	29.50
	O	1.22	1.62	0.43
	C	0.04	0.02	0.06

表2から判るように、比較例4では、イットリアを3重量%含有した原料粉末を使用しており、 200 kgf/cm^2 、 1900°C の条件でホットプレス焼結をしており、焼結体の相対密度が99.4%である。従って、イットリアを含有する窒化アルミニウム粉末については、直接窒化法の場合も、還元窒化法の場合も、焼結体の相対密度に変化がない。しかし、比較例4でも、焼結体の明度は5.5であり、色調は灰色である。

比較例5では、イットリアを3重量%含有した原料粉末を常圧焼成しているが、相対密度は98.8%であり、明度も高い。

比較例6では、イットリア等の添加剤を加えず、不純物の量の少ない高純度の窒化アルミニウム粉末を使用しているが、常圧焼成した場合には、相対密度の低いものしか得られず、また白色の焼結体しか得られなかった。

(比較例7～9)

比較例1～3と同様にして窒化アルミニウム焼結体を製造した。原料としては、前述した還元窒化法によって製造した、イットリアを含有しない高純度窒化アルミニウム粉末を使用し、この原料粉末を一軸加圧成形して予備成形体を製造し、これを窒素雰囲気下で、ホットプレス焼成した。

ホットプレス焼成する場合には、比較例7では、 50 kgf/cm^2 の圧力を加え、 1900°C で2時間焼成した。比較例8では、 100 kgf/cm^2 の圧力を加え、 1800°C で2時間焼成した。比較例9では、 100 kgf/cm^2 の圧力を加え、 1900°C で2時間焼成した。

各例の窒化アルミニウム焼結体について、前記と同様の測定を実施した。これらの測定結果を表3に示す。

表 3

		比較例 7	比較例 8	比較例 9
AlN原料		還元窒化法	還元窒化法	還元窒化法
Y ₂ O ₃ の添加量		無し	無し	無し
焼成方法		ホットプレス	ホットプレス	ホットプレス
焼成温度 (°C)		1900	1800	1900
保持時間 (時間)		2	2	2
加圧力 kg/cm ²		50	100	100
焼結体の色調		白色	淡灰色	灰色
明 度 (色度)		N 8	N 7	N 6
高密度 g/cc		2.97	3.14	3.23
相対密度 (%)		91.1	96.3	99.1
平均粒径 μm		1.2	2.5	3.0
粒界数		18	12	10
不純物の含有量 PPM	Si	13	12	13
	Fe	5	5	5
	Ca	14	15	13
	Mg	1未満	1未満	1未満
	K	1	1	1
	Na	1未満	1未満	1未満
	Cr	1	1	1
	Mn	1未満	1未満	1未満
	Ni	1未満	1未満	1未満
	Cu	1未満	1未満	1未満
	Zn	1未満	1未満	1未満
主成分重量 %	W	1未満	1未満	1未満
	B	1未満	1未満	1未満
	Y	1未満	1未満	1未満
	Al	65.82	65.35	65.45
	N	33.70	33.61	33.58
	O	0.93	0.92	0.90
	C	0.05	0.04	0.04

比較例 7 では、圧力が 50 kg/cm^2 と低いために、焼結が十分に進行せず、焼結体の相対密度が 91.1% となり、焼結体の色調が白色となったものである。

比較例 8 では、圧力が 100 kg/cm^2 であり、温度が 1800°C であるが

、やはり焼結が十分には進行せず、焼結体の相対密度が96.3%となり、焼結体の色調が淡灰色となったものであろう。

比較例9では、圧力が100 kg/cm²であり、温度が1900℃に上昇しており、焼結体の相対密度が99.1%となり、焼結体の色調が淡灰色となったものであろう。

(実施例2～5)

比較例7～9と同様にして窒化アルミニウム焼結体を製造した。原料としては、前述した還元窒化法によって製造した、イットリアを含有しない高純度窒化アルミニウム粉末を使用し、この原料粉末を一軸加圧成形して予備成形体を製造し、これを窒素雰囲気下でホットプレス焼成した。ただし、焼成温度、保持時間、加圧力は、表4に示すように変更した。

各例の窒化アルミニウム焼結体について、前記と同様の測定を実施した。これらの測定結果を表4に示す。また、比較例7、8、9、実施例2、3について、各焼結体の明度Nと相対密度との関係を、図1に示す。

表 4

		実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
AlN原料		還元窒化法	還元窒化法	還元窒化法	還元窒化法
Y ₂ O ₃ の添加量		無し	無し	無し	無し
焼成方法		ホットプレス	ホットプレス	ホットプレス	ホットプレス
焼成温度(℃)		1800	1900	1900	1950
保持時間(時間)		2	2	2	2
加圧力kg/cm ²		200	200	120	150
焼結体の色調		黒灰色	黒灰色	黒灰色	黒灰色
明 度(色度)		N3.5	N3	N3.5	N3.5
高密度g/cc		3.24	3.26	3.24	3.25
相対密度(%)		99.4	100	99.4	99.7
平均粒径μm		0.6	1.1	2.7	3.0
粒界数		28	19	11	10
熱伝導率(W/mk)		—	9.2	—	—
赤外線透過率 %		—	26	—	—
不純物の含有量 PPM	Si	15	16	15	15
	Fe	4	4	4	4
	Ca	9	10	10	9
	Mg	1未満	1未満	1未満	1未満
	K	1	1	1	1
	Na	1未満	1未満	1未満	1未満
	Cr	1	1	1	1
	Mn	1未満	1未満	1未満	1未満
	Ni	1未満	1未満	1未満	1未満
	Cu	1未満	1未満	1未満	1未満
主成分重量 %	Zn	1未満	1未満	1未満	1未満
	W	1未満	1未満	1未満	1未満
	B	1未満	1未満	1未満	1未満
	Y	1未満	1未満	1未満	1未満
主成分重量 %	Al	65.33	65.59	65.33	65.58
	N	33.60	33.64	33.57	33.58
	O	0.88	0.85	0.89	0.90
	C	0.04	0.03	0.04	0.04

表4に示すように、実施例2では、前述の窒化アルミニウム原料粉末からなる成形体をホットプレスするのに際して、1800℃、200kg/cm²の圧力

で2時間焼成しているが、焼結体の明度はN3.5の黒灰色であり、相対密度が99.4%であり、平均粒径が $0.6\mu\text{m}$ であった。この条件では十分に焼結が進行すると共に、 1800°C の焼成温度としては比較的に圧力が大きく、粒子の成長が抑えられたものと考えられる。

実施例3では、 1900°C 、 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で2時間焼成しているが、焼結体の明度はN3の黒灰色であり、相対密度が100%であり、平均粒径が $1.1\mu\text{m}$ であった。この条件では、実施例2と比較しても、更に焼結が進行し、粒子の成長も若干見られているが、焼結体の明度は一層低くなっている。

実施例4では、 1900°C 、 $120\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で2時間焼成しているが、焼結体の明度はN3.5の黒灰色であり、相対密度が99.4%であり、平均粒径が $2.7\mu\text{m}$ であった。この条件では、実施例3と比較すると、若干粒子の成長が進行しているので、明度が若干上昇したものと考えられる。

実施例5では、 1950°C 、 $150\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で2時間焼成しているが、焼結体の明度はN3.5の黒灰色であり、相対密度が99.7%であり、平均粒径が $3.0\mu\text{m}$ であった。この条件では、実施例3と比較すると、焼成温度が高く、加圧力が低いので、粒子の成長が若干進行し易く、明度が若干低くなっているものと考えられる。

また、実施例3では、焼結体の相対密度が100.0%であるが、赤外線透過率は26%であった。

(実施例6、7および比較例10、11)

比較例7~9と同様にして、実施例6、7および比較例10の窒化アルミニウム焼結体を製造した。原料としては、前述した還元窒化法によって製造した、イットリアを含有しない高純度窒化アルミニウム粉末を使用し、この原料粉末を一軸加圧成形して予備成形体を製造し、これを窒素雰囲気下でホットプレス焼成した。ただし、焼成温度、保持時間、加圧力は、表5に示すように変更した。比較例11においては、前述した実施例3の焼結体を、更に、 1950°C で2時間、窒素雰囲気下で熱処理して、焼結体を製造した。

各例の窒化アルミニウム焼結体について、前記と同様の測定を実施した。これ

らの測定結果を表5に示す。

表 5

		実施例 6	実施例 7	比較例 10	比較例 11
AlN原料		還元窒化法	還元窒化法	還元窒化法	還元窒化法
Y, O ₂ の添加量		無し	無し	無し	無し
焼成方法		ホットプレス	ホットプレス	ホットプレス	ホットプレスの後に、1950℃で2時間、窒素雰囲気下で熱処理した。
焼成温度(℃)		1850	1900	1950	
保持時間(時間)		2	5	7	
加圧力kg/cm ²		120	200	200	
焼結体の色調		黒灰色	黒灰色	灰色	灰色
明 度(色度)		N4	N4	N5	N5
高密度g/cc		3.24	3.26	3.23	3.26
相対密度(%)		99.3	100	99.1	100
平均粒径μm		3.1	3.8	3.2	4.2
粒界数		10	6	9	5
熱伝導率(W/mk)		—	—	—	—
赤外線透過率 %		—	—	—	—
不純物の含有量 PPM	Si	15	15	15	15
	Fe	4	4	4	4
	Ca	9	9	9	9
	Mg	1未満	1未満	1未満	1未満
	K	1	1	1	1
	Na	1未満	1未満	1未満	1未満
	Cr	1	1	1	1
	Mn	1未満	1未満	1未満	1未満
	Ni	1未満	1未満	1未満	1未満
	Cu	1未満	1未満	1未満	1未満
主成分重量 %	Zn	1未満	1未満	1未満	1未満
	W	1未満	1未満	1未満	1未満
	B	1未満	1未満	1未満	1未満
	Y	1未満	1未満	1未満	1未満
	Al	65.40	65.29	65.30	65.57
	N	33.60	32.91	32.92	33.37
	O	0.88	0.92	0.92	0.99
	C	0.04	0.03	0.03	0.03

実施例 6 においては、焼成温度を 1850°C とし、保持時間は 2 時間とし、加圧力は 120 kg/cm^2 とした。この焼結体の相対密度は 99.3% であり、その明度は N4 であった。また、この焼結体の前記平均粒径を測定したところ、 $3.1\mu\text{m}$ であった。

実施例 7 においては、焼成温度を 1900°C とし、保持時間は 5 時間とし、加圧力は 200 kg/cm^2 とした。この焼結体の嵩密度は 3.26 g/cm^2 であり、実施例 3 と同じであるが、明度が N4 に上昇した。また、この焼結体の前記平均粒径を測定したところ、 $3.8\mu\text{m}$ であり、実施例 3 と比較して粒子の成長が進行していることが判明した。この粒子の成長によって、焼結体の明度が上昇してきたものと考えられる。

比較例 10 においては、 1950°C の温度で、 200 kg/cm^2 の圧力で 7 時間焼成しているが、焼結体の明度は N5 の灰色であり、相対密度が 99.1% であり、平均粒径が $3.2\mu\text{m}$ であった。この条件では、実施例 3 と比較すると、焼成が進行しすぎており、この結果焼結体の明度が上昇している。

比較例 11 においては、実施例 3 の焼結体を、更に、 1950°C で 2 時間、常圧で、窒素雰囲気下で熱処理した。この結果、熱処理後の焼結体の嵩密度は 3.26 g/cm^2 であり、熱処理前と変化はなかったが、色調が灰色となり、明度が N5 に上昇した。また、この焼結体の前記平均粒径を測定したところ、 $4.2\mu\text{m}$ であった。このように、常圧で熱処理した場合も、熱処理が比較的短時間である場合には過焼結は生じていないが、粒子の成長が生じ、このために焼結体の色調が灰色に変化した。

(ウエハーの加熱実験)

本発明の実施例 3 によって製造した窒化アルミニウム焼結体によって、直径 210 mm 、厚さ 10 mm のプレートを用意し、このプレートを、赤外線ランプによる加熱機構を備えた真空チャンバー内に設置した。このプレートの上に直径 8 インチのシリコンウエハーを乗せ、プレートとシリコンウエハーとの各温度を同時に測定するための熱電対を取り付けた。この赤外線ランプとしては、 500 W の波長 $1\mu\text{m}$ 前後に赤外線のピークを有するものを、アルミニウム製の反射板に 20 本取り付け、この反射板および各ランプを真空チャンバーの外側に設置した

各赤外線ランプより放射される赤外線は、直接に、または反射板によって反射された後に、真空チャンバーに設けられた円形の石英窓（直径250mm、厚さ5mm）を通過し、窒化アルミニウムプレートに到達し、このプレートを加熱する。

この加熱装置において、各赤外線ランプを発熱させ、室温から700℃まで1分間でプレートの温度を上昇させ、700℃で1時間保持し、この後に赤外線ランプを停止し、プレートを徐々に冷却させた。この結果、赤外線ランプの消費電力は、最大8600Wであり、安定した温度コントロールが可能であった。

また、シリコンウエハーの温度を測定したところ、プレートの温度を700℃に保持しているときには、シリコンウエハーの温度は611℃であった。

また、実施例4、5の窒化アルミニウム焼結体について同様の実験を行ったところ、上記と同様の結果を得た。

次に、比較例1の窒化アルミニウム焼結体によってプレートを製造し、上記と同様の実験を行った。これは、1900℃で焼成した、密度が99.4%の白色窒化アルミニウム焼結体である。この際には、消費電力が最大10kWとなり、温度上昇時間にも2分間程度の遅れが見られた。また、上記のようにして、室温と700℃との間での温度上昇および下降の熱サイクルを繰り返したところ、赤外線ランプの断線が生じやすかった。

また、シリコンウエハーの温度を測定したところ、プレートの温度を700℃に保持しているときには、シリコンウエハーの温度は593℃であり、上記の本発明例と比較すると、シリコンウエハーの温度も低下していることが判明した。

以上の結果からわかるように、本発明に係る窒化アルミニウムは、白色の窒化アルミニウムと比較して、赤外線の吸収能力が良好であり、安定しており、かつウエハーを加熱するときの放射能力も優れている。

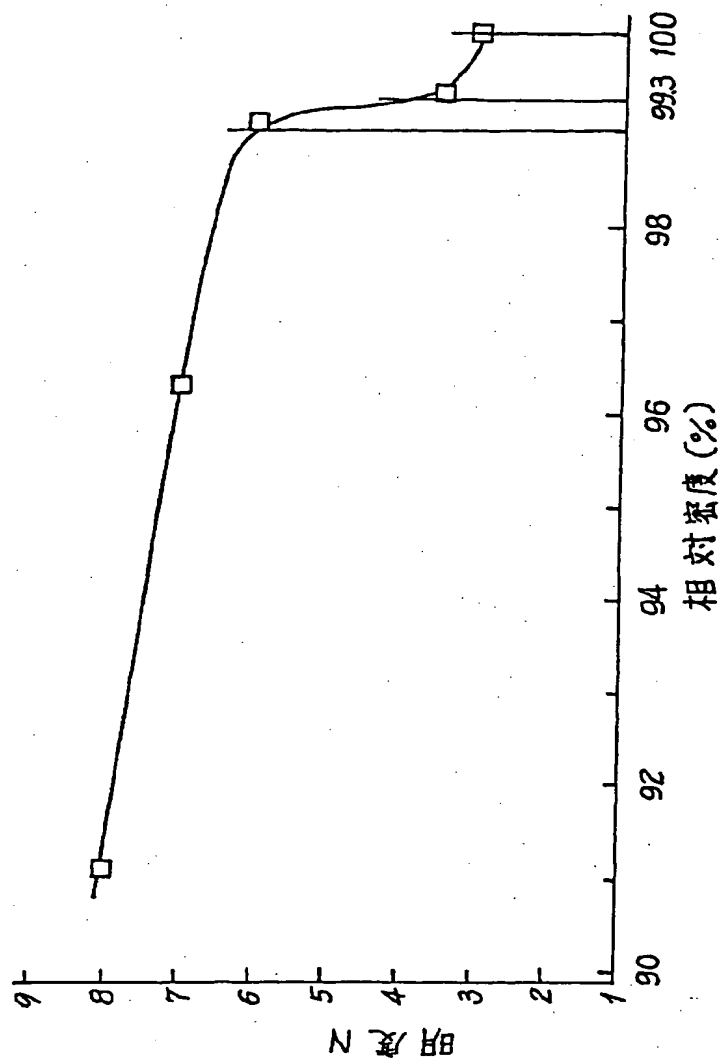
上記の記載においては、本発明を特定の好適例に関して説明したけれども、例示した特定の詳細は単に例示的なものであり、本発明を、次の請求の範囲の真の精神及び範囲から離れることなく、他の方法で実施できることを理解するべきで

ある。

産業上の利用可能性

本発明の窒化アルミニウム焼結体およびその製造方法は、セラミックスヒーター、サセプター等の加熱用部材、特に半導体製造装置内に設置するための加熱用部材（セラミックスヒーター、セラミックスサセプター、セラミック静電チャック、高周波金属電極を内蔵したセラミックスサセプター等）に対して好適に適用することができる。

【图 1】



【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP 95/00141
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C04B35/581		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C04B35/581		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に利用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, A, 62-223070 (エレクトロシュメルツヴェルク・ケ ンプテン・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツン グ), 1. 10月, 1987 (01. 10. 87) & EP, A, 237072 & DE, A, 3608326 & US, A, 4803183 & US, A, 4908173 & CA, A, 1261887	1-4, 6-8, 10
X	JP, A, 63-85055 (旭硝子株式会社),	1, 2, 10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を陳述するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日直で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日 の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため に引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規 性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性 がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日
03. 04. 95		18. 04. 95
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 柳 和 子 4 G 7 5 0 8 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP

95/00141

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	<p>15. 4月. 1988 (15. 04. 88) (ファミリーなし)</p> <p>JP, A, 1-219068 (嵯海製陶株式会社),</p> <p>1. 9月. 1989 (01. 09. 89) (ファミリーなし)</p>	1

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 184 条の 10 第 1 項 (実用新案法第 48 条の 13 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。